

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-341538

(P2002-341538A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマート* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2001-142185(P2001-142185)

(22) 出願日 平成13年 5 月11日 (2001. 5. 11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度かつ高解像度で、P E Dの安定性に優れた電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物

(b) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

(c) イオン化ポテンシャル ( I p ) 値がp-エチルフェノールの I p 値より小さい値を示す化合物の残基を有し、酸に対して安定な低分子化合物

(d) 溶剤

を含有することを特徴とする電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物

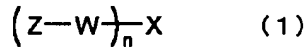
(b) 酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

(c) イオン化ポテンシャル(Ip)値がp-エチルフェノールのIp値より小さい値を示す化合物の残基を有し、酸に対して安定な低分子化合物

(d) 溶剤を含有することを特徴とする電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

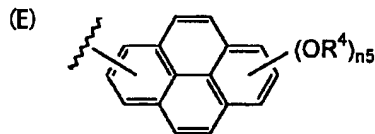
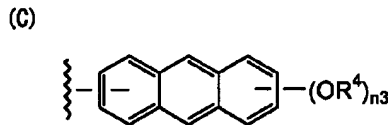
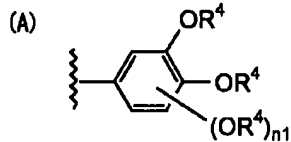
【請求項2】 前記(c)の化合物が下記式(I)で表されることを特徴とする請求項1記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

【化1】



上記式(I)中、

Xは、H-Xのイオン化ポテンシャル(Ip)値がp-\*



上記式(A)~(E)中、

R<sup>4</sup>は炭素数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。n1は0~3の整数、n2は0~7の整数、n3は0~9の整数、n4は0~9の整数、n5は0~9の整数を表す。

【請求項4】 前記(a)の化合物が、芳香族スルホン酸を発生させることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 前記(a)の化合物が、フッ素含有スルホン酸を発生させることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

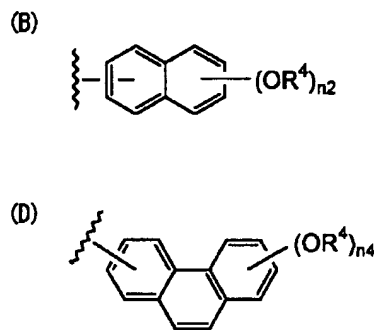
【発明の属する技術分野】本発明は、電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物に関し、特に電子線又はX線で※50

\*エチルフェノールのIp値より小さい値を示す基を表す。

Wは、2価の有機基を表す。Zは、独立に-OH、-OR、-O-CO-R、-O-CO-OR、-O-CO-NH-Ra、-O-CO-N(Ra)(Rb)、-NH-CO-R、-NH-CO-OR、-NH-SO<sub>2</sub>-R、-NRa-CO-R、-NRa-CO-OR、-NRa-SO<sub>2</sub>-R、-CO-OR、-CO-NH-Ra、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R、-CO-NRa-SO<sub>2</sub>-R、-CO-N(Ra)(Rb)、-CNの群から選ばれる基を表す。R、Ra、Rbは、各々独立に、置換基を有していても良い、炭素数1~10のアルキル基またはアリール基を表す。nは、1~3の整数を表す。nが2~4のとき、複数のWは同一でも異なってもよい。

【請求項3】 式(I)中のXが下記式(A)~(E)から選ばれる基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

【化2】



※露光して得られるパターンプロファイルに優れ、高感度な電子線またはX線用化学増幅系ポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl<sub>2</sub>、KrF、ArFなど)が検討されるまでなっている。更に、電子線またはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】特に電子線またはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置づけられ、高感度、高解像度かつ矩形なプロファイル形状を達成し得る

ポジ型及びネガ型レジスト組成物の開発が望まれている。

【0004】更には、ポジ型電子線あるいはX線レジストの場合、大気中の塩基性汚染物質の影響あるいは照射装置内外で曝される影響（塗膜の乾燥）を受けやすく表面が難溶化し、ラインパターンの場合にはT-TOP形状（表面がT字状の底になる）になり、コンタクトホールパターンの場合には表面がキャッピング形状（コンタクトホール表面に底形成）になるという問題があった。一方、キャッピング形状あるいはT-TOP形状を防止するために、バインダーを親水的にすると膜べりが起こるという問題もある。

【0005】また、化学増幅型レジスト中で、電子線やX線によるオニウム塩発生剤から酸が発生するメカニズムとして、放射線のエネルギーの大部分がマトリックスポリマーに吸収された後二次電子が放出し、この二次電子によってオニウム塩が還元され、酸が発生する機構がJournal of Photopolymer Science and Technology Volume 11, No.4(1998), pp.577-580で示されている。電子線またはX線露光の全プロセスは通常高真空中で行われるが、露光後高真空中に置かれた場合、レジストの性能安定性に悪影響を及ぼすことがあり、問題であった。上記の観点から、高感度、高解像度、真空中でのPED安定性に優れたレジストが求められていた。PED (Post Exposure Delay) 安定性とは、照射後に加熱操作を行なうまでの間照射装置内あるいは装置外で放置した場合の塗膜安定性である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度かつ高解像度で、PED安定性に優れた電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】高性能に向けた検討の結果、電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂と、特定の構造を有する低分子化合物、およびそれらを溶解するための溶剤を少なくとも含有するポジ型レジスト組成物を用いることで上記本発明の目的を達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目

的は下記構成によって達成される。

【0008】(1) (a) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物

(b) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

(c) イオン化ポテンシャル(Ip)値がp-エチルフェノールのIp値より小さい値を示す化合物の残基を有し、酸に対して安定な低分子化合物

(d) 溶剤

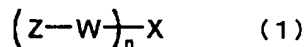
10 を含有することを特徴とする電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

【0009】(2) 前記(c)の化合物が下記式

(I)で表されることを特徴とする前記(1)記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

【0010】

【化3】

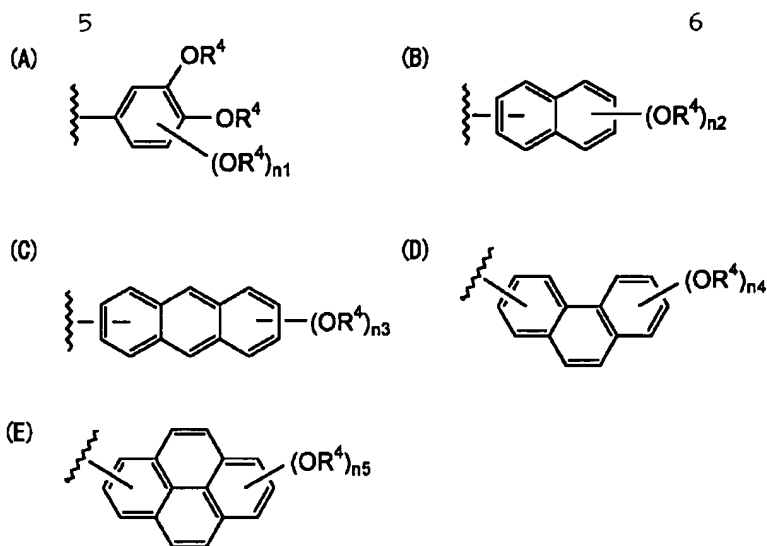


【0011】上記式(I)中、Xは、H-Xのイオン化ポテンシャル(Ip)値がp-エチルフェノールのIp値より小さい値を示す基を表す。Wは、2価の有機基を表す。Zは、独立に-OH、-OR、-O-CO-R、-O-CO-OR、-O-CO-NH-Ra、-O-CO-N(Ra)(Rb)、-NH-CO-R、-NH-CO-OR、-NH-SO<sub>2</sub>-R、-NRa-CO-R、-NRa-CO-OR、-NRa-SO<sub>2</sub>-R、-CO-OR、-CO-NH-Ra、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R、-CO-NRa-SO<sub>2</sub>-R、-CO-N(Ra)(Rb)、-CNの群から選ばれる基を表す。R、Ra、Rbは、各々独立に、置換基を有していても良い、炭素数1~10のアルキル基またはアリール基を表す。nは、1~3の整数を表す。nが2~4のとき、複数のWは同一でも異なってもよい。

【0012】(3) 式(I)中のXが下記式(A)~(E)から選ばれる基であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

【0013】

【化4】



【0014】上記式(A)～(E)中、R<sup>4</sup>は炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。n<sub>1</sub>は0～3の整数、n<sub>2</sub>は0～7の整数、n<sub>3</sub>は0～9の整数、n<sub>4</sub>は0～9の整数、n<sub>5</sub>は0～9の整数を表す。

【0015】(4) 前記(a)の化合物が、芳香族スルホン酸を発生させることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

(5) 前記(a)の化合物が、フッ素含有スルホン酸を発生させることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物。

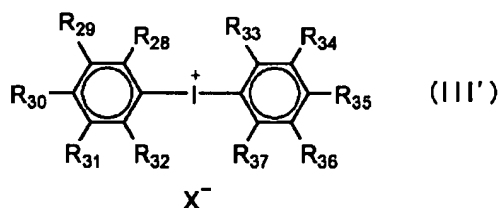
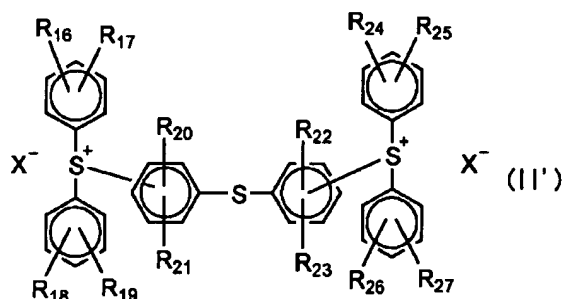
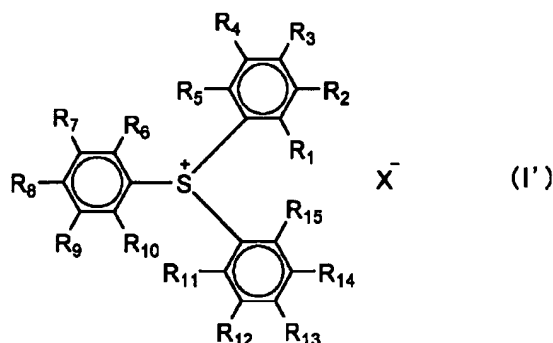
\*【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電子線またはX線用ポジ型レジスト組成物(以下、ポジ型電子線又はX線レジスト組成物ともいう)について説明する。

【0017】〔I〕(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物(以下、「成分(a)」ともいう)成分(a)としては、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物であれば、いずれのものでも用いることができるが、下記一般式(I')～(III')で表される化合物が好ましい。

【0018】

【化5】



【0019】式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ 基を表す。 $R_{38}$ は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。 $X^-$ は、スルホン酸のアニオンを表す。

【0020】一般式(I')～(III')において、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_{37}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ

\*基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。 $R_1 \sim R_{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 $R_{38}$ のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

40 【0021】これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0022】また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン

環、ピロール環等を挙げることができる。

【0023】一般式(I')～(III')において、X<sup>-</sup>はスルホン酸のアニオンである。さらに例として、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0024】なかでもX<sup>-</sup>は下記基から選択される少なくとも1種を有するアルカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸等の芳香族スルホン酸のアニオンであることが、より好ましい。

少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基及び

少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基

【0025】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘptaフロロプロピル基、ヘptaフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

【0026】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘptaフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0027】上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0028】上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0029】上記スルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

【0030】上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ基、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

【0031】上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

【0032】上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘptaフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2, 4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

【0033】上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

【0034】上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロ

ブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0035】最も好ましいX<sup>-</sup>としてはフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

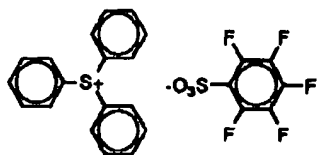
【0036】また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、\*

\*スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

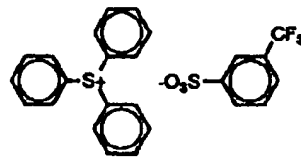
【0037】一般式(I')で表される化合物の具体例を以下に示す。

【0038】

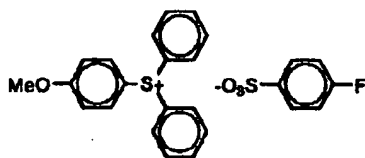
【化6】



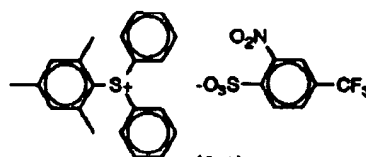
(I-1)



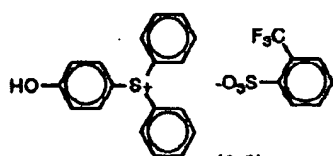
(I-2)



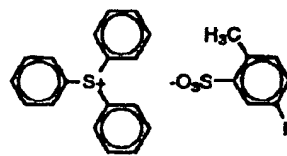
(I-3)



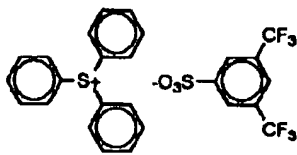
(I-4)



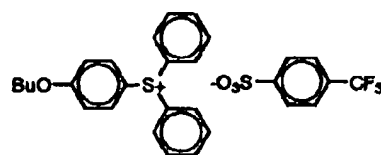
(I-5)



(I-6)



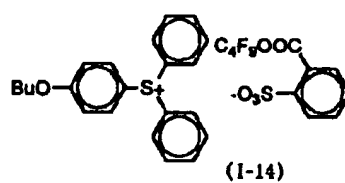
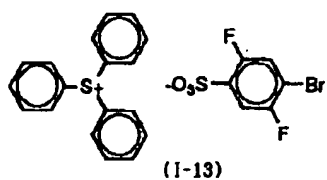
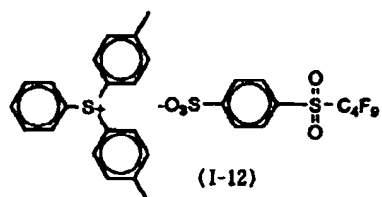
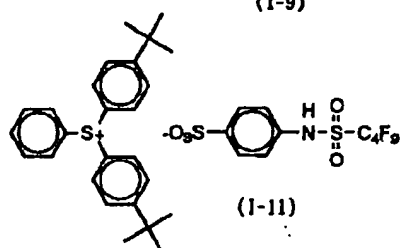
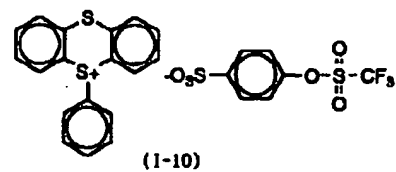
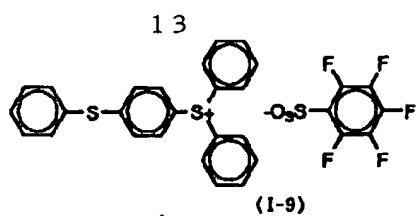
(I-7)



(I-8)

【0039】

※ ※【化7】



【0040】  
【化8】



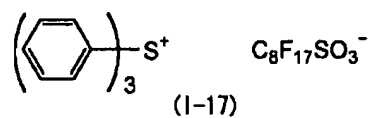
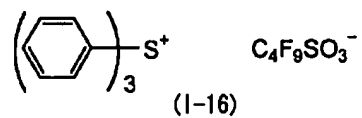
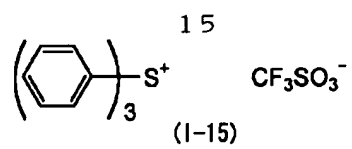
(9)

特開2002-341538

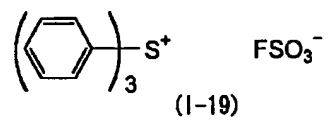
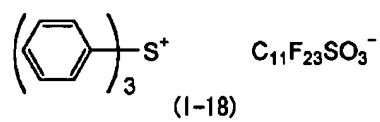
16

【0041】

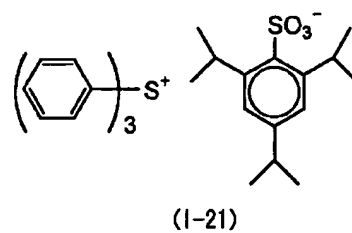
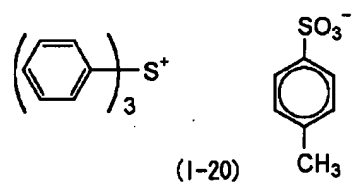
【化9】



10



20

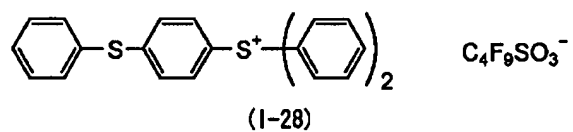
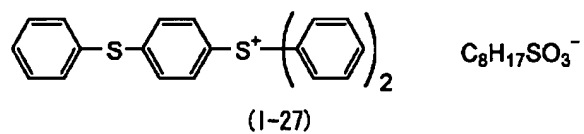
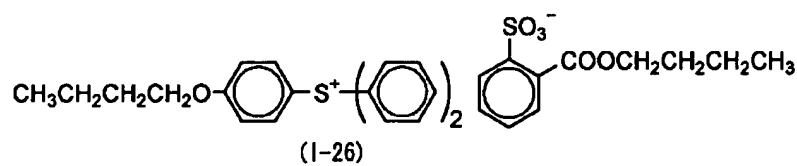
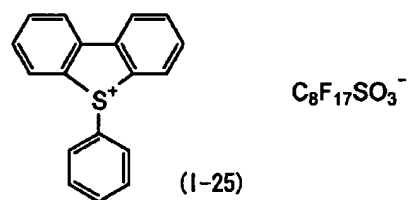
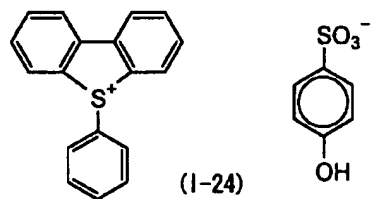
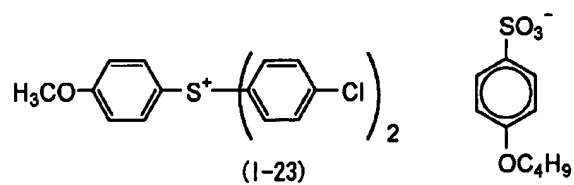
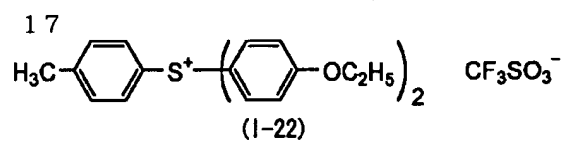


30

(10)

特開2002-341538

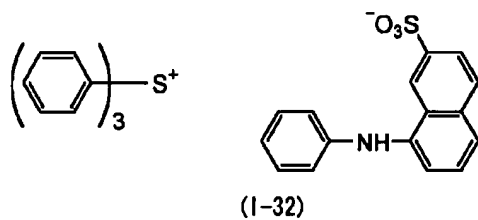
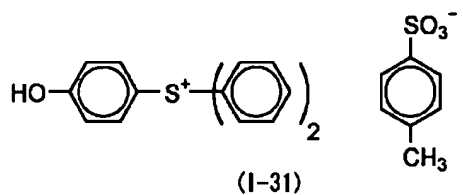
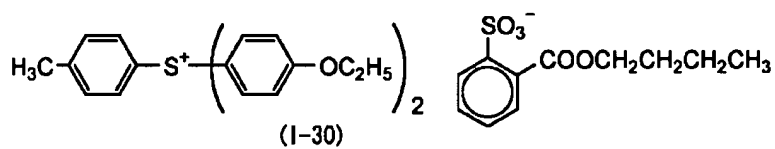
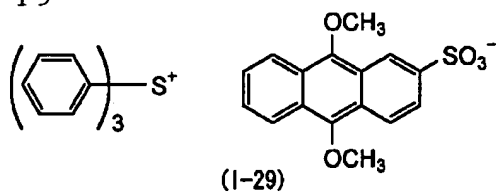
18



【0042】

\* \* 【化10】

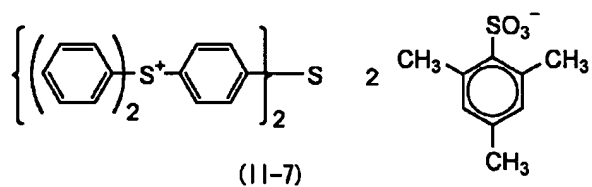
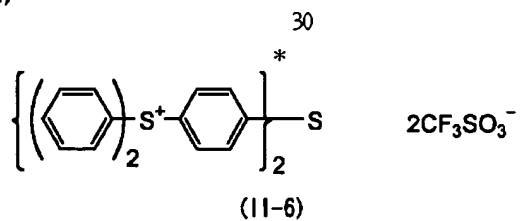
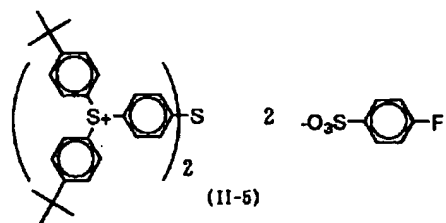
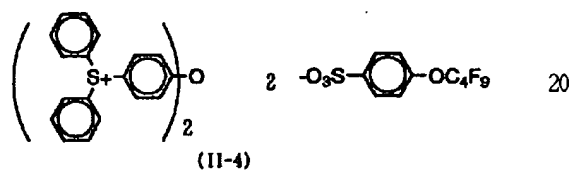
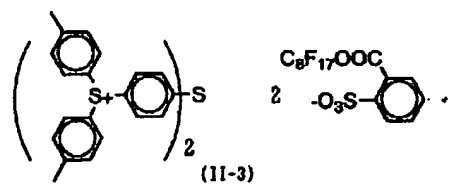
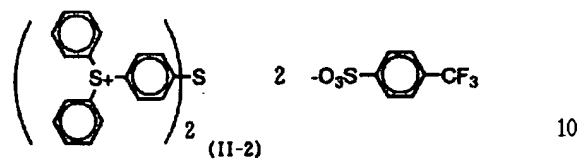
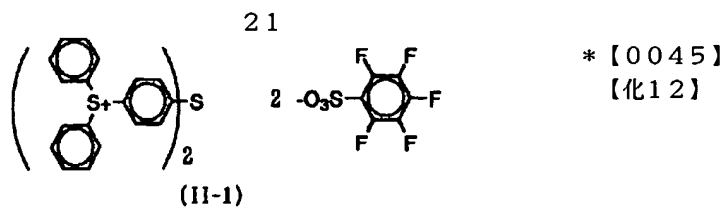
19



【0043】一般式(II')で表される化合物の具体例を以下に示す。

【0044】

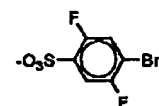
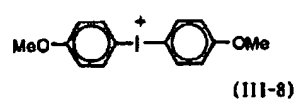
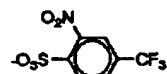
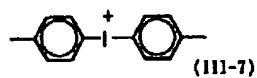
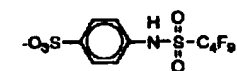
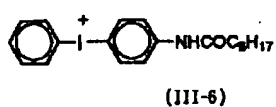
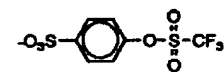
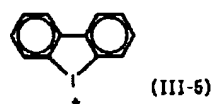
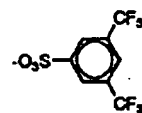
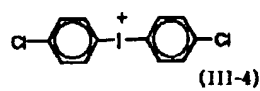
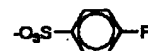
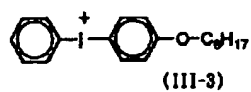
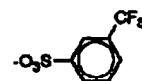
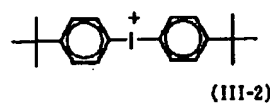
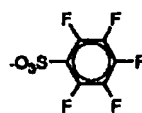
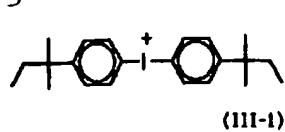
【化11】



【0046】一般式(III')で表される化合物の具体例 ※【0047】  
を以下に示す。 ※ 【化13】

23

24

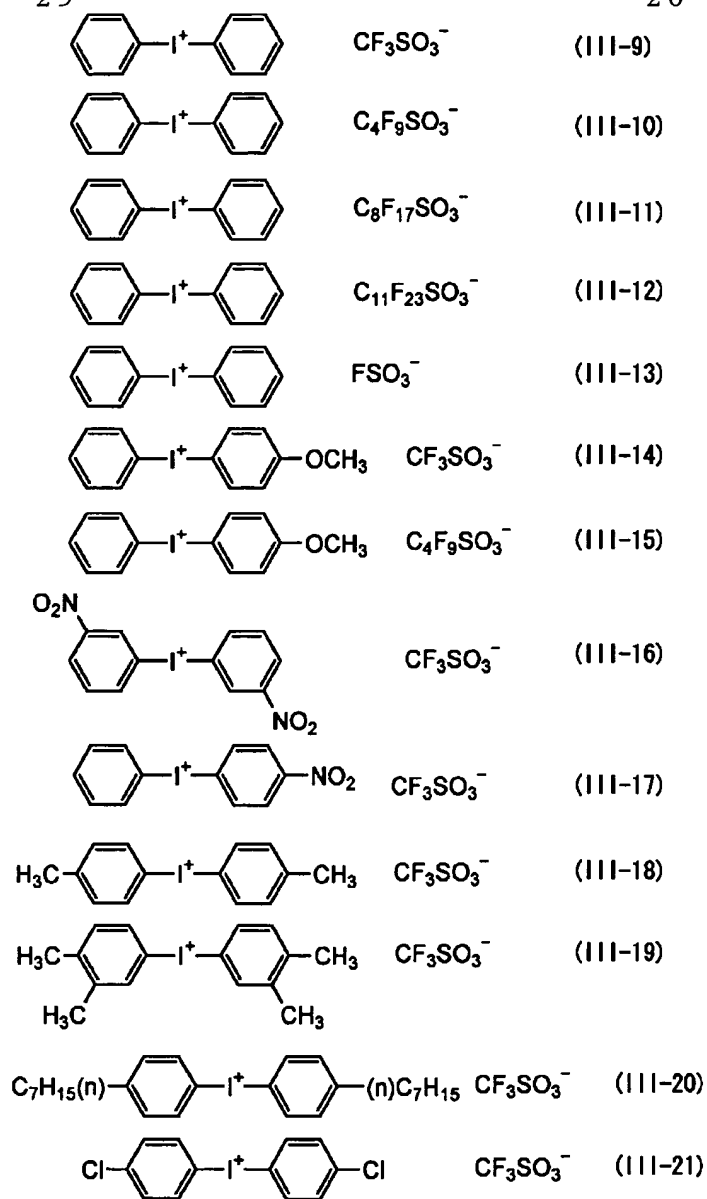


【0048】

\* 30 \* 【化14】

25

26

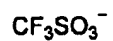
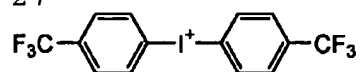


(15)

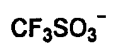
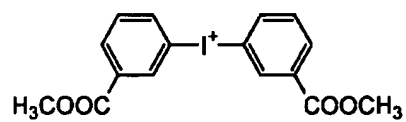
特開2002-341538

27

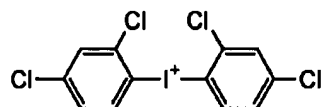
28



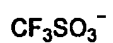
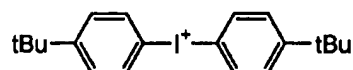
(III-22)



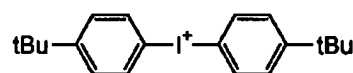
(III-23)



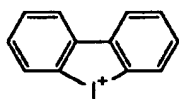
(III-24)



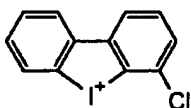
(III-25)



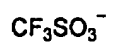
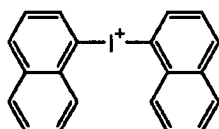
(III-26)



(III-27)



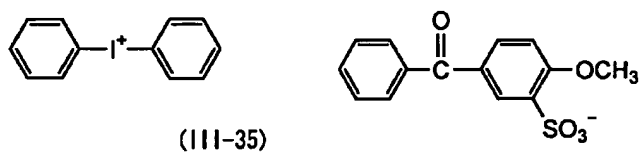
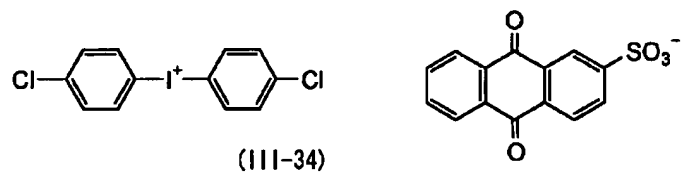
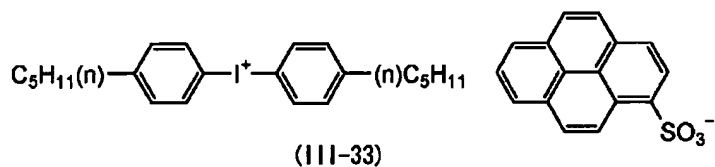
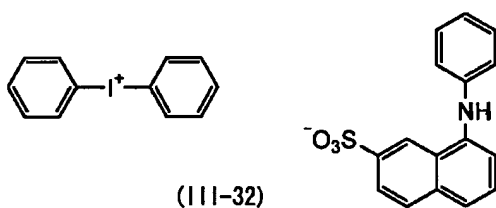
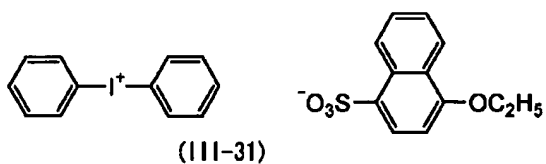
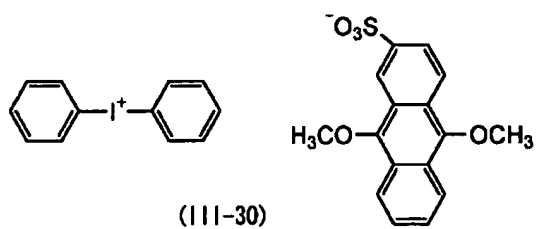
(III-28)



(III-29)

【0050】

\* \* 【化16】



【0051】以下に一般式(I')～(III')で表される化合物以外の酸発生剤の例を挙げる。

【0052】

【化17】



(17)

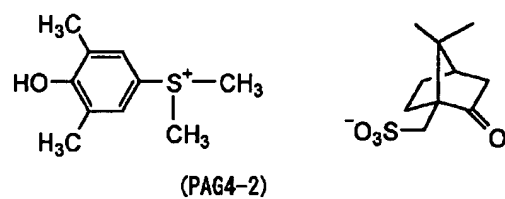
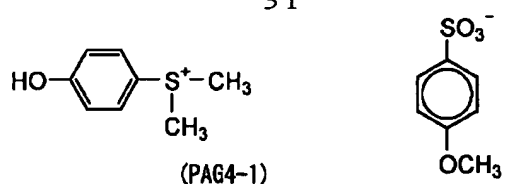
特開2002-341538

32

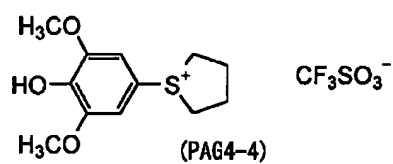
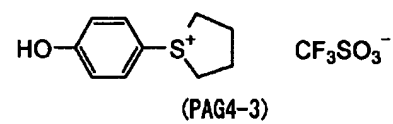
31

【0053】

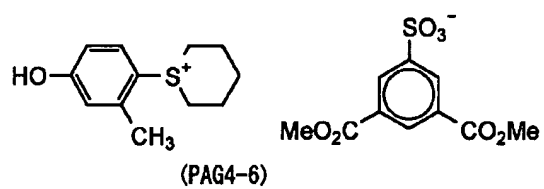
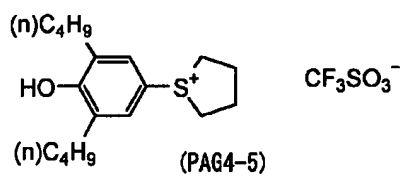
【化18】



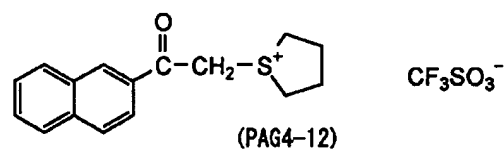
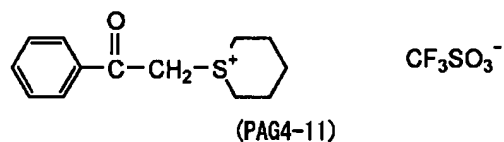
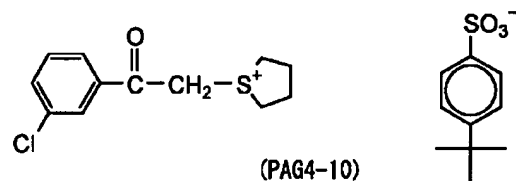
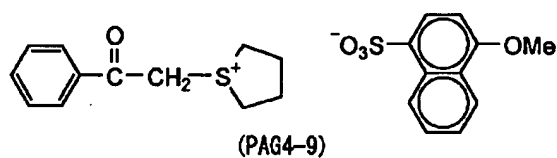
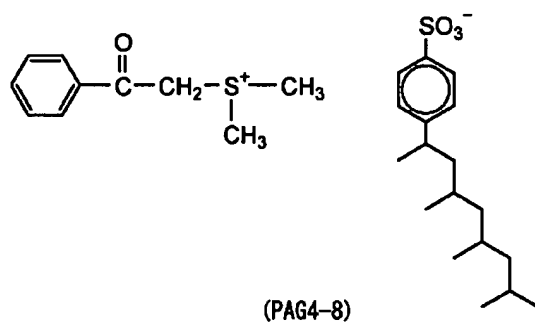
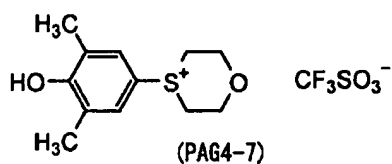
10



20

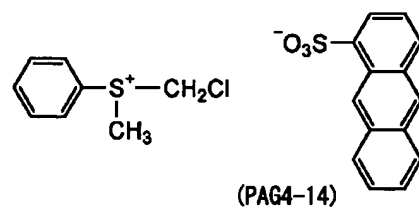
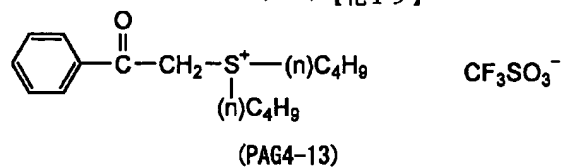


30



【0054】

\* \* 【化19】



【0055】一般式 (I') ~ (III') で表される化合物は、1種あるいは2種以上を併用して用いてもよい。※【0056】一般式 (I')、(II') の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニャ

ール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あるいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホン酸/五酸化二リンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。式(III')の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

【0057】以下具体的に、一般式(I')～(III')の具体的化合物の合成方法を以下に示す。

(ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成) ペンタフロロベンゼンスルホンクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0058】(トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成: 具体例(I-1)の合成) ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を水2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨード30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の上記で合成したペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。

【0059】(トリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成: 具体例(I-9)と(II-1)との混合物の合成) トリアリールスルホニウムクロリド50g(Fluka製、トリフェニルスルホニウムク

ロリド50%水溶液)を水500mlに溶解させこれに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(具体例(I-9)、(II-1))を主成分とする)が得られた。

【0060】(ジ(4-ターアミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成: 具体例(III-1)の合成) 4-ターアミルフェニル60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-ターアミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した後濃縮するとジ(4-ターアミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。その他の化合物についても同様の方法を用いることで合成できる。

【0061】本発明において使用される成分(a)は、上記の電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物に限られるものではなく、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている電子線又はX線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0062】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(19

81)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C.S.Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Bushman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0063】また、これらの電子線又はX線の照射によ

り酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

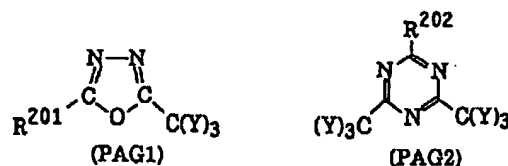
【0064】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0065】上記併用可能な電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0066】(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0067】

【化20】



【0068】式中、 $\text{R}^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $\text{R}^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0069】具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0070】

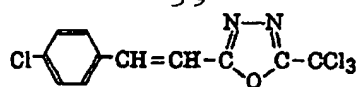
【化21】

(21)

特開2002-341538

40

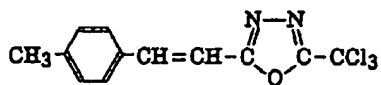
39



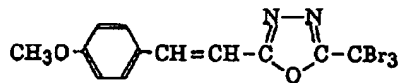
(PAG1-1)

【0071】

【化22】

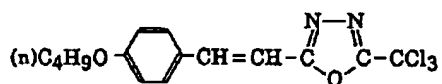


(PAG1-2)

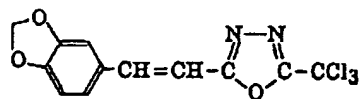


(PAG1-3)

10

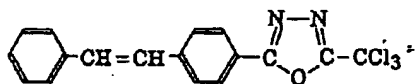


(PAG1-4)

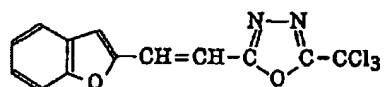


(PAG1-5)

20

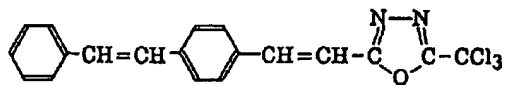


(PAG1-6)

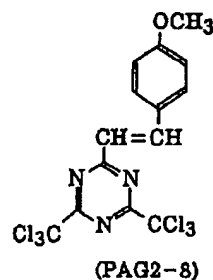
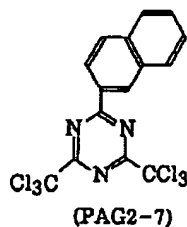
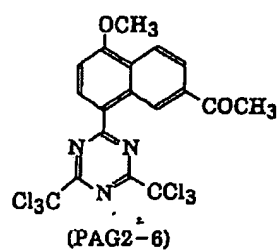
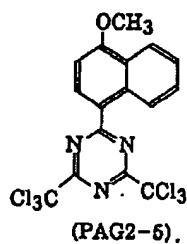
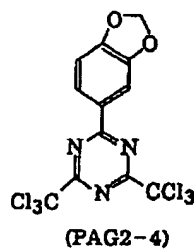
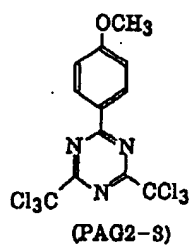
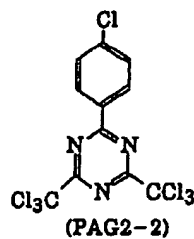
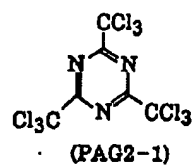


(PAG1-7)

30

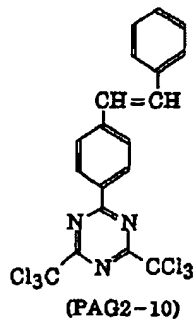
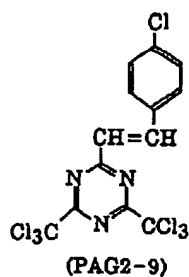


(PAG1-8)



【0072】

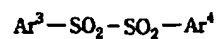
【化23】



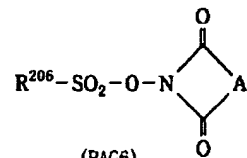
【0073】(2) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0074】

\* 【化24】



(PAG5)



(PAG6)

40

【0075】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0076】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

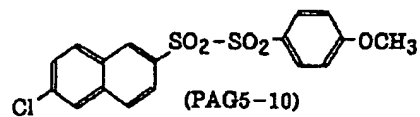
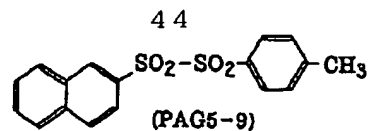
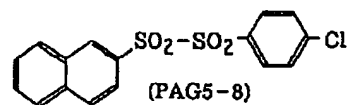
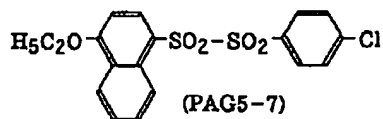
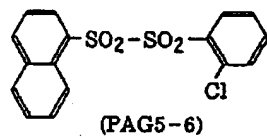
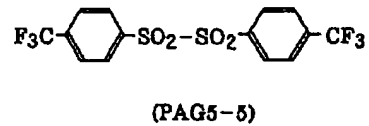
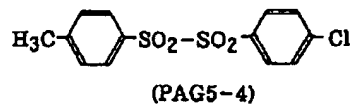
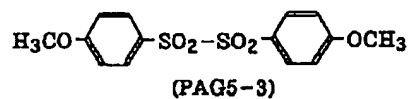
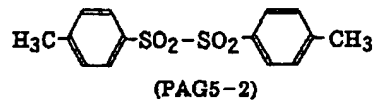
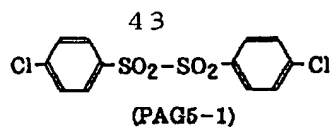
【0077】

【化25】

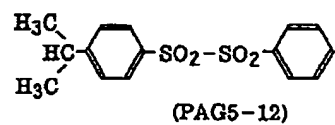
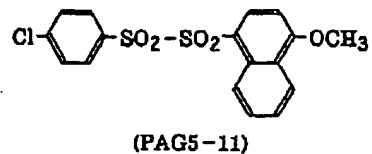
\* 50

(23)

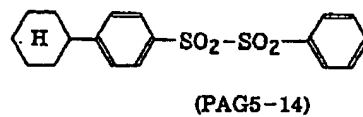
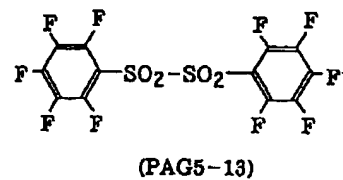
特開2002-341538



10



20



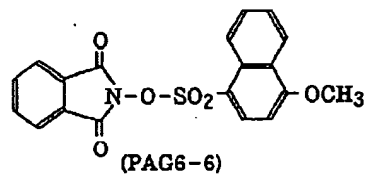
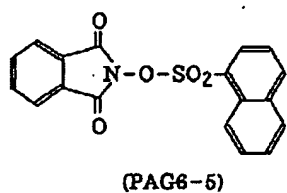
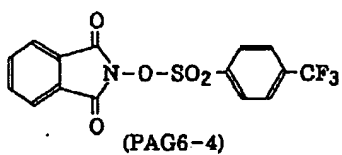
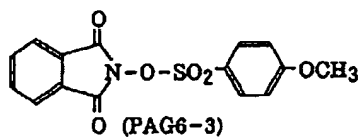
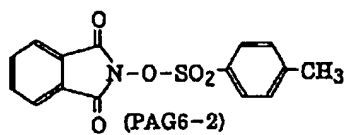
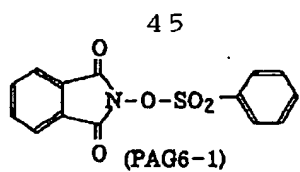
30

【0079】  
【化27】

【0078】  
【化26】

(24)

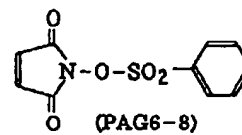
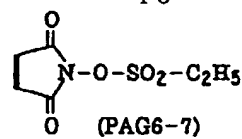
特開2002-341538



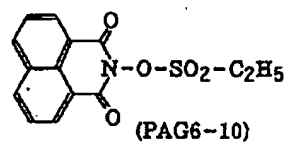
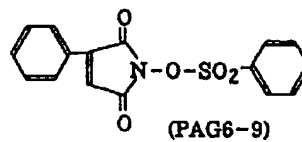
【0080】

【化28】

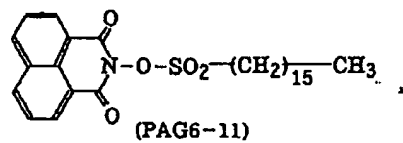
46



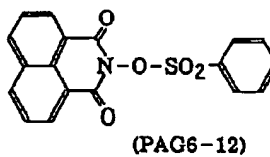
10



20



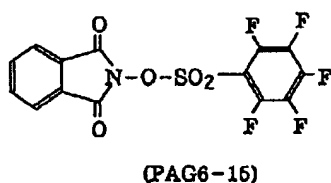
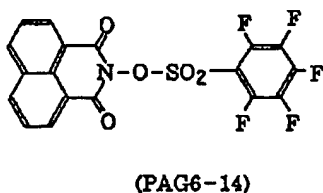
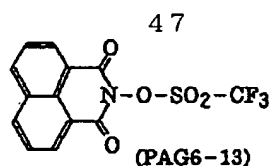
30



【0081】

【化29】

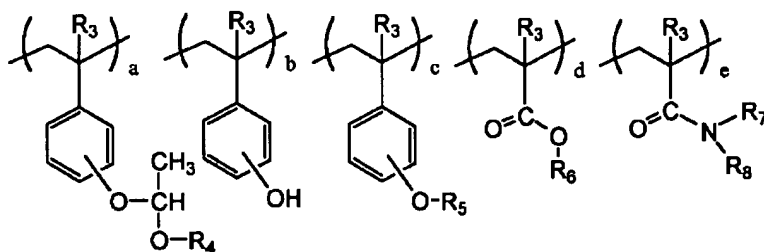




【0082】成分(a)は、単独で使用しても、複数を混合して使用してもよい。成分(a)のとしての総含量は、本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物全組成物の固形分に対し、通常0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0083】〔II〕(b)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(酸分解性樹脂又は酸分解性ポリマーともいう)酸分解性ポリマーは、活性光線又は放射線の照射により光酸発生剤から発生した酸に\*

一般式(E)



【0086】式(E)中、R3は、水素原子又はメチル基を表し、複数のR3の各々は同じでも異なってもよい。R4は、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1~12個の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6~18個の置換基を有していてもよい芳香族基又は炭素数7~18個の置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

【0087】R5は、直鎖、分岐の炭素数1~4個のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基)、アセチル基、メシル基、トシル基を表すが、アセチル基がより好ましい。

\*より分解され、アルカリ現像液に可溶化するポリマーである。酸分解性ポリマーは、アルカリ可溶性基を有する幹ポリマーにおける該アルカリ可溶性基を酸の作用により分解する基で保護されたポリマーである。アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基が好ましい。これらアルカリ可溶性基の保護基としては、アセタール基、ケタール基、tert-ブチルエステル基、tert-ブトキシカルボニル基等が好ましく、アセタール基、tert-ブチルエステル基がより好ましく、アセタール基が特に感度、露光後の引き置き時間に対する感度変動、寸法変動の安定性(PED)の観点から好ましい。

【0084】幹ポリマーとしては、ヒドロキシスチレン類が好ましく、tert-ブチルアクリレートもしくはtert-ブチルメタクリレート等の酸分解性の(メタ)アクリレートとの共重合体を用いることもできる。また、幹ポリマーのアルカリ溶解性を調製する目的で非酸分解性基を導入することもできる。非酸分解性基の導入方法としては、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸アミド類との共重合による方法か、又はヒドロキシスチレン類の水酸基を非酸分解性の置換基で保護する方法が好ましい。非酸分解性基の置換基としては、アセチル基、メシル基、トルエンシルホニル基等が好ましいが、これらに限定されるものではない。以下に酸分解性ポリマーとして一般式(E)で示されるポリマーが好ましい。

【0085】

【化30】

※【0088】R6は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1~8個の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6~12個の置換基を有していてもよい芳香族基又は炭素数7~18個の置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。R7、R8は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1~8個の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6~12個の置換基を有していてもよい芳香族基又は炭素数7~18個の置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。

※50 【0089】R4における直鎖、分岐、または環状の炭素数1~12個のアルキル基としては、メチル基、エチ

ル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチルエチル基等のアルキル基が挙げられる。

【0090】 $R_6 \sim R_8$ における直鎖、分岐、または環状の炭素数1~8個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチルエチル基等のアルキル基が挙げられる。

【0091】 $R_4$ における炭素数6~18個の芳香族基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環等が挙げられる。 $R_6 \sim R_8$ における炭素数6~18個の芳香族基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環等が挙げられる。

【0092】 $R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ における炭素数7~18個のアラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0093】これらの更なる置換基としては、水酸基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、アルコキシ基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、アリールオキシ基、スルホニル基を有する置換基等が挙げられる。ここで、カルボニル基としては、アルキル置換カルボニル基、芳香族置換カルボニル基が好ましく、エステル基としてはアルキル置換エステル基、芳香族置換エステル基が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等が好ましい。シクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基等が挙げられ、ヘテロ原子を含むものとしては、オキソラニル基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基等が挙げられ、このアリール基には置換基を有していてもよい。スルホニル基を有する置換基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のアリールスルホニル基等が挙げられる。

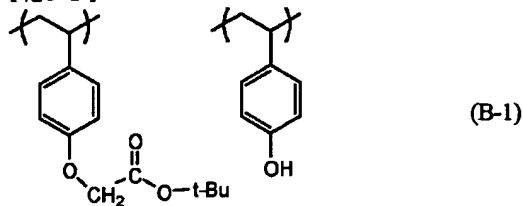
【0094】 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ は、各々独立に、各モノマー単位のモル%を表し、 $0 < a/(a+b) < 0.6$ が好ましく、 $0.05 < a/(a+b) < 0.5$ がよ

り好ましい。 $0 \leq c/(a+b+c) < 0.3$ が好ましく、 $0 \leq c/(a+b+c) < 0.2$ がより好ましい。 $0 \leq d/(a+b+d) < 0.4$ が好ましく、 $0 \leq d/(a+b+d) < 0.3$ がより好ましい。 $0 \leq e/(a+b+e) < 0.4$ が好ましく、 $0 \leq e/(a+b+e) < 0.3$ がより好ましい。

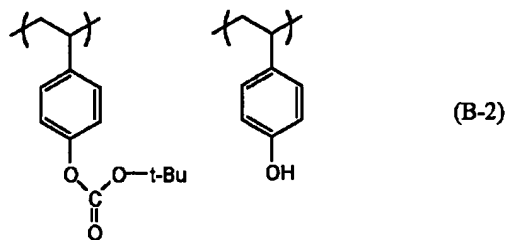
【0095】以下に酸分解性ポリマーの好ましい例を示す。但し、「*i*-Bu」はイソブチル基、「*n*-Bu」は*n*-ブチル基、「Et」はエチル基を表す。

10 【0096】

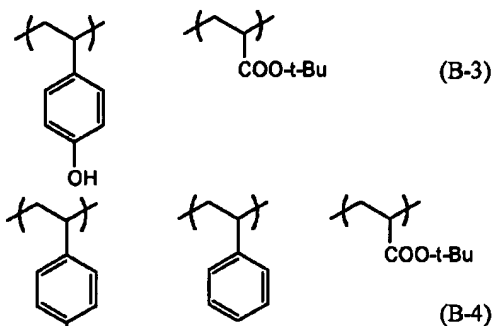
【化31】



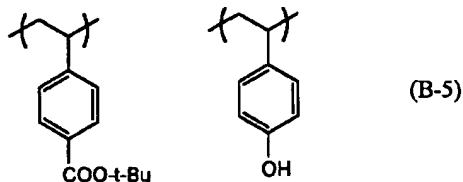
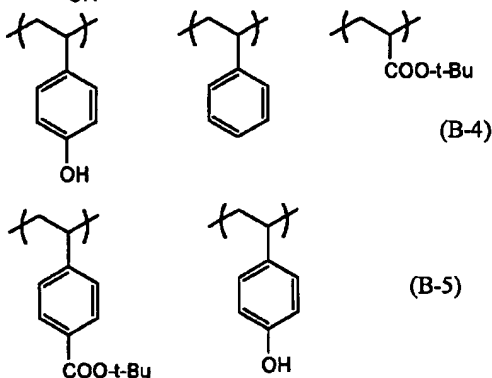
20



30



40



【0097】

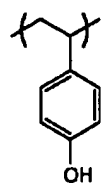
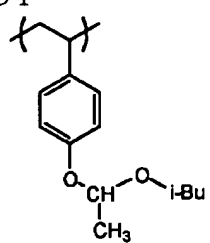
【化32】

(27)

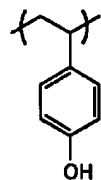
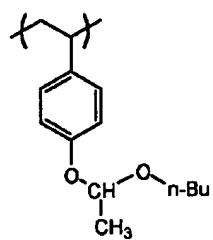
特開2002-341538

52

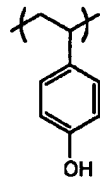
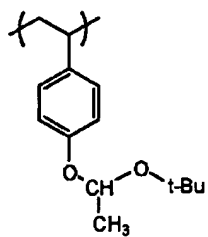
51



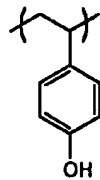
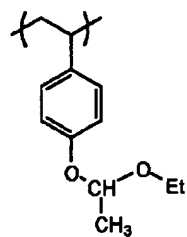
(B-6)



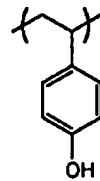
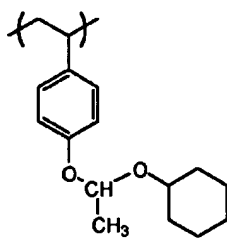
(B-7)



(B-8)



(B-9)



(B-10)

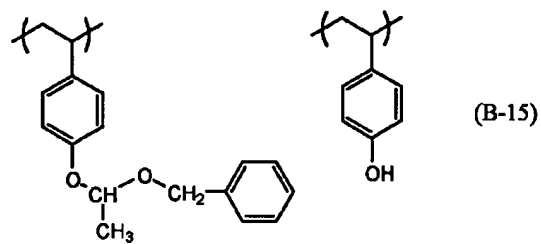
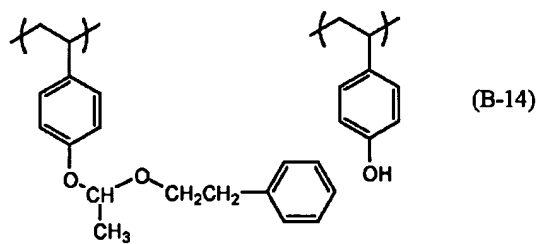
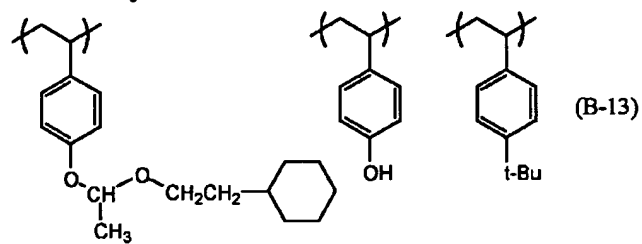
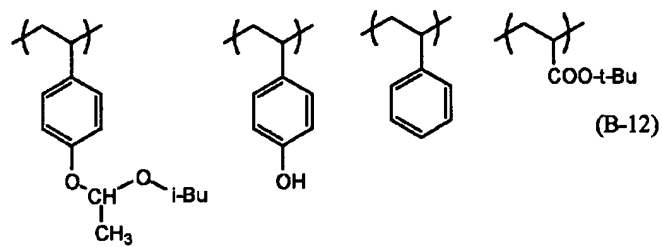
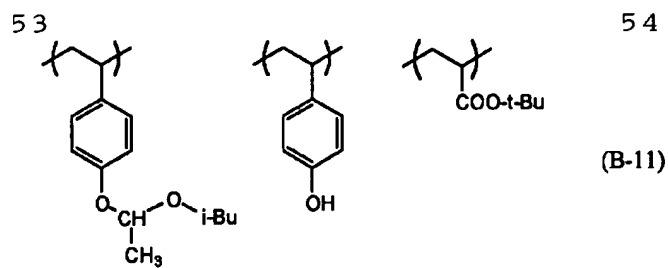
【0098】

\* \* 【化33】

(28)

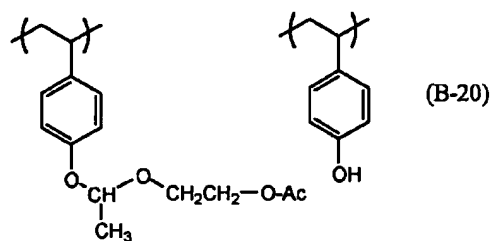
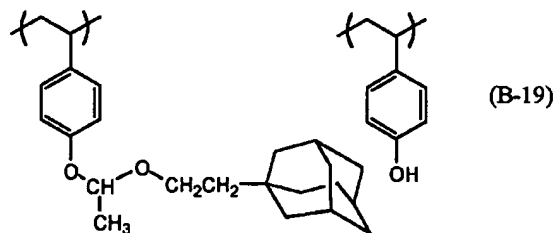
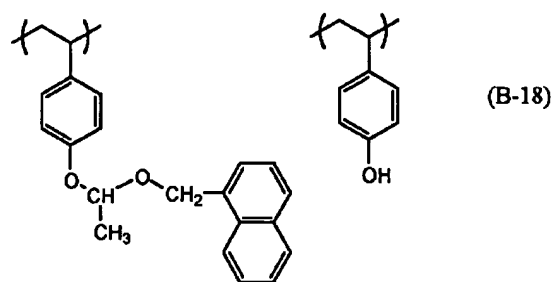
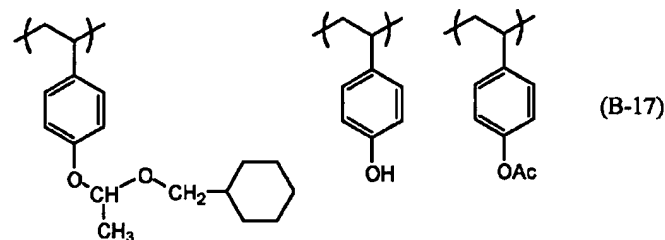
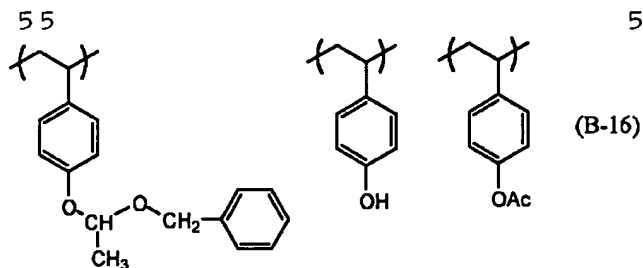
特開2002-341538

54



【0099】

\* \* 【化34】



【0100】前記(b)のポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算分子量(Mw)として測定することができ、好ましくは2,000~200,000であり、4,000~50,000がより好ましく、8,000~30,000が特に好ましい。分子量が200,000を超えると溶解性が劣り解像力が低下する傾向にある。また、上記(b)のポリマーは2種あるいはそれ以上に組み合わせて用いることもできる。

【0101】本発明で用いられる(b)のポリマーは、\*50

\*フェノール性水酸基を有する幹ポリマーのそのフェノール性水酸基の一部を該当するビニルエーテル化合物と酸触媒とを用いてアセタール化反応させることにより得ることができる。例えば、特開平5-249682、特開平8-123032、特開平10-221854に記載の方法でアセタール基を導入することができる。

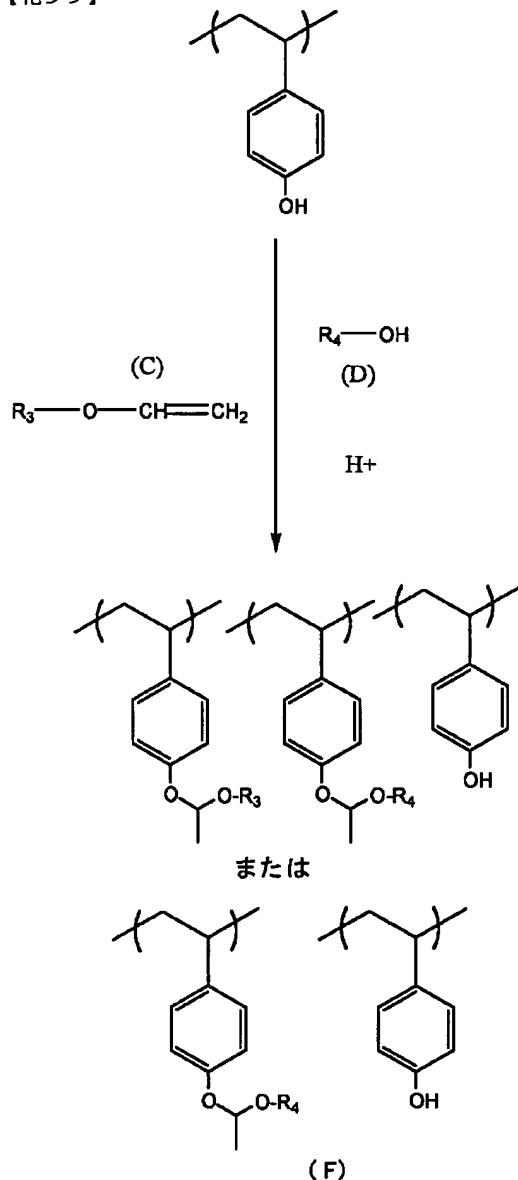
【0102】また、J. Photopolym. Sci. Tech., 11(3) 431 (1998)に記載された S. Malikのアセタール交換反応を用いて所望のアセタール基を導入することが可能である。この方法は、下記反応式に示すように、フェノール

57

性水酸基を有する樹脂と、下記一般式 (C) で示されるビニルエーテル化合物及び下記一般式 (D) で示されるアルコール化合物とを酸触媒存在下反応させることにより  $R_3$  及び  $R_4$ 、若しくは  $R_4$  のみを下記一般式 (F) に示すようにアセタール基として導入することができる。

【0103】

【化35】



【0104】上記式 (C) 又は (D) 中、 $R_3$  又は  $R_4$  は、各々独立して直鎖、分岐あるいは環状の炭素数 1～12 個の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数 6～18 個の置換基を有していてもよい芳香族基又は炭素数 7～18 個の置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。 $R_3 \sim R_4$  における、アルキル基、芳香族基、アラルキル基の具体例は、前記一般式 (E) の  $R_4$  において記載した例を挙げることができる。

58

【0105】本発明において、上記 (b) のポリマーの組成物中の添加量としては、組成物の固形分の全重量に対して、好ましくは 40～99 重量%であり、より好ましくは 60～97 重量%である。

【0106】本発明において、ポジ型レジスト組成物中に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を用いることができ、これにより感度が向上する。上記酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単にアルカリ可溶性樹脂という）は、アルカリに可溶性樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましくあげることができる。また *p*-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。中でもポリ (*p*-ヒドロキシスチレン)、ポリ (*p*-/*m*-ヒドロキシスチレン) 共重合体、ポリ (*p*-/*o*-ヒドロキシスチレン) 共重合体、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*s*-スチレン) 共重合体が好ましく用いられる。更にポリ (4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン)、ポリ (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン) の様なポリ (アルキル置換ヒドロキシスチレン) 樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化またはアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

【0107】本発明において、上記酸分解性基を含有しないアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、組成物の固形分の全重量に対して、好ましくは 2～60 重量%であり、より好ましくは 5～30 重量%である。

【0108】〔III〕(c) イオン化ポテンシャル (*I<sub>p</sub>*) 値が *p*-エチルフェノールの *I<sub>p</sub>* 値より小さい値を示す化合物の残基を有し、酸に対して安定な低分子化合物本発明で使用される (c) の化合物は、イオン化ポテンシャル (*I<sub>p</sub>*) 値が *p*-エチルフェノールの *I<sub>p</sub>* 値より小さい値を示す化合物の残基を有し、酸に対して安定な低分子化合物である。

【0109】ここで言う *I<sub>p</sub>* 値とは、MOPAC による分子軌道計算で算出されたものを指す。MOPAC による分子軌道計算とは、James J.P. Stewart, Journal of Computer-Aided Molecular Design Vol.4, No.1 (1990), pp.1-105 に開示された手法によるものである。この分子軌道計算は、例えば、Oxford Molecular 社のソフトウェア、CACHÉ を使用することにより行うことができる。尚、この計算において使用するパラメータとしては、PM3 パラメーターが好ましい。*I<sub>p</sub>* 値は、好ましくは 8.9 未満、より好ましくは 8.6 以下、更に好ましくは 8.2 以下である。下限については特に限定されないが、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、更に好ましくは 4 以上である。

【0110】本発明において、*p*-エチルフェノールより小さい *I<sub>p</sub>* 値を有する化合物の残基とは、当該 *I<sub>p</sub>* 値を有する化合物から水素原子をひとつ除いた基を意味する。本発明の (c) の化合物は、イオン化ポテンシャル

(Ip) 値がp-エチルフェノールのIp 値より小さい値を示す化合物の残基を有し、酸に対して安定な低分子化合物であれば何れでもよいが、上記式(I)で表される化合物が好ましい。

【0111】上記式(I)中、Xは、H-Xのイオン化ポテンシャル(Ip) 値がp-エチルフェノールのIp 値より小さい値を示す基を表す。Wは、2価の有機基を表す。Zは、独立に-OH、-OR、-O-CO-R、-O-CO-OR、-O-CO-NH-Ra、-O-CO-N(Ra)(Rb)、-NH-CO-R、-NH-CO-OR、-NH-SO<sub>2</sub>-R、-NRa-CO-R、-NRa-CO-OR、-NRa-SO<sub>2</sub>-R、-CO-OR、-CO-NH-Ra、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R、-CO-NRa-SO<sub>2</sub>-R、-CO-N(Ra)(Rb)、-CNの群から選ばれる基を表す。R、Ra、Rbは、各々独立に、置換基を有していてもよい、炭素数1~10のアルキル基またはアリール基を表す。nは、1~3の整数を表す。nが2~4のとき、複数のWは同一でも異なってもよい。

【0112】Wの2価の有機基としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。-[C(Rf)(Rg)]<sub>r</sub>-上記式中、Rf、Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。rは1~10の整数である。シクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0113】R、Ra、Rbにおける炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。

【0114】R、Ra、Rbにおけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、これらのアリール基の任意の位置に、炭素数6以下の低級アルキル基およびアルコキシ基が置換されていてもよい。

【0115】これらの更なる置換基としては、水酸基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、アルコキシ基、アルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、アリール基、アリールオキシ基、スルホニル基を有する置換基等が挙げられる。ここで、カルボニル基としては、アルキル置換カルボニル基、芳香族置換カルボニル基が好ましく、エステル基としてはアルキル置換エステル基、芳香族置換エステル基が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t-ブトキシ基等が好ましい。シクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル基、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基等が挙げられ、ヘテロ原子を含むものとしては、オキソラニル基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基等が挙げられ、このアリール基には置換基を有していてもよい。スルホニル基を有する置換基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のアリールスルホニル基等が挙げられる。

【0116】また、式(I)中のXが上記式(A)~(E)から選ばれる基であることが好ましい。上記式(A)~(E)中、R<sup>4</sup>は炭素数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。n1は0~3の整数、n2は0~7の整数、n3は0~9の整数、n4は0~9の整数、n5は0~9の整数を表す。

【0117】R<sup>4</sup>としての炭素数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、置換基を有していてもよい。置換基としては、置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基等が挙げられ、好ましくは炭素数10以下である。

【0118】以下に、本発明で使用される(c)の化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

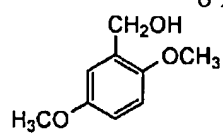
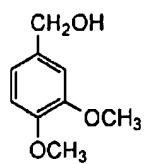
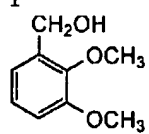
【0119】

【化36】

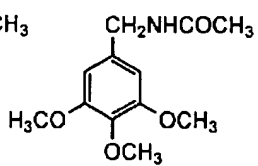
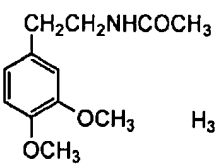
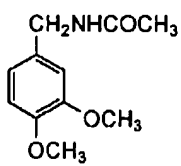
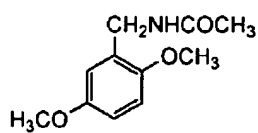
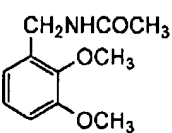
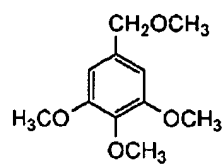
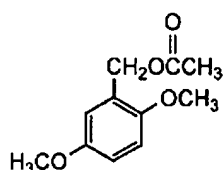
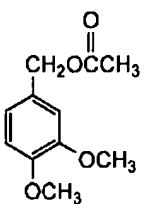
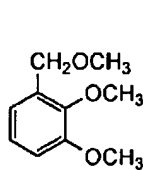
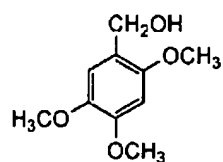
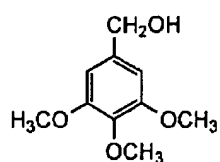
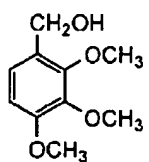
(32)

特開2002-341538

61



62

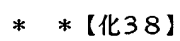


【0120】

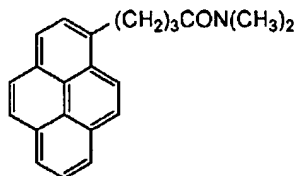
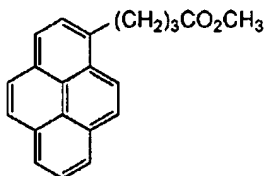
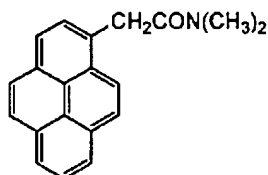
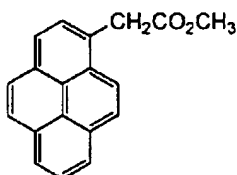
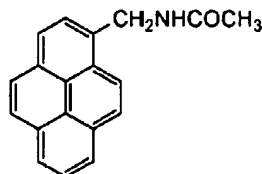
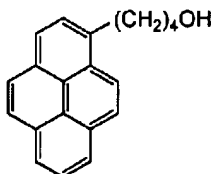
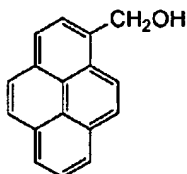
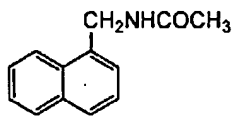
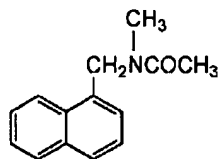
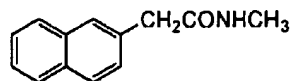
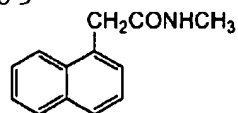
\* \* 【化37】



特開2002-341538



65



【0122】これらの(c)の化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。(c)の化合物の使用量は、本発明の(b)の樹脂固形分100重量部に対して、0.1重量部以上100重量部未満が好ましく、より好ましくは、1重量部以上50重量部未満であり、さらに好ましくは2重量部以上30重量部未満である。0.1重量部未満ではその添加の効果が得られない。

#### 【0123】〔IV〕(d) 溶剤

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する点で溶剤を含有する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ

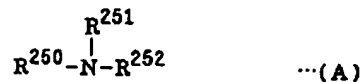
\*メチルエーテルプロピオネート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用することができる。本発明において、溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましく、またこれにより、面内均一性に優れるようになる。本発明の組成物の固形分(下記で説明される他の添加剤等も含む)の濃度が、一般的に0.5~20重量%、好ましくは3~15重量%となるように溶剤に溶解させる。

#### 【0124】〔V〕 有機塩基性化合物

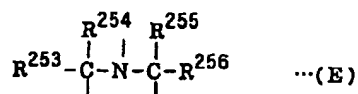
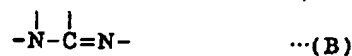
本発明で用いられる有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。なかでも下記式(A)~(E)で示される構造を含む含窒素塩基性化合物が好ましい。

#### 【0125】

【化39】



ここで、 $\text{R}^{250}$ 、 $\text{R}^{251}$ および $\text{R}^{252}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $\text{R}^{251}$ と $\text{R}^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 $\text{R}^{253}$ 、 $\text{R}^{254}$ 、 $\text{R}^{255}$ および $\text{R}^{256}$ は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0126】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0127】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニル

\*イミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロウンデセンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0128】これらの有機塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。有機塩基性化合物の使用量は、本発明の(a)電子線又はX線

の照射により酸を発生する化合物に対し、通常、0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%である。0.01モル%未満ではその添加の効果が得られない。一方、10モル%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0129】〔V〕フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物に使用できる界面活性剤は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好適に用いられ、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、同61-226746号、同61-226745号、同62-170950号、同63-34540号、特開平7-230165号、同8-62834号、同9-54432号、同9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0130】フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の界面活性剤を併用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、アクリル酸系もしくはメタ

クリル酸系(共)重合ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0131】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上を組み合わせて添加することもできる。

【0132】半導体の更なる進歩を追求していくと本質的なレジストの高解像力等の性能に加え、感度、塗布性、最小塗布必要量、基板との密着性、耐熱性、組成物の保存安定性等の種々の観点より高性能の組成物が要求されている。最近では、出来上りのチップの取れる絶対量を増やすため大口径のWaferを使用してデバイスを作成する傾向にある。しかしながら、大口径に塗布すると、塗布性、特に面内の膜厚均一性の低下が懸念されるため、大口径のWaferに対しての膜厚面内均一性の向上が要求されている。この均一性を確認することができる手法としてWafer内の多数点で膜厚測定を行い、各々の測定値の標準偏差をとり、その3倍の値で均一性を確認することができる。この値が小さい程面内均一性が高いと言える。値としては、標準偏差の3倍の値が100以下が好ましく、50以下がより好ましい。また、光リソグラフィー用マスク製造においてもCDリニアリティが最重要視され、ブランク内の膜厚面内均一性の向上が要求されている。

【0133】本発明のレジスト組成物は、溶剤に溶かした後濾過することができる。そのために使用されるフィルターは、レジスト分野で使用されるものの中から選択され、具体的にはフィルターの材質が、ポリエチレン、ナイロン又はポリスルホンを含有するものが使用される。より具体的には、ミリボア社製のマイクロガード、マイクロガードPlus、マイクロガードミニケムD、マイクロガードミニケムD PR、ミリボアオブチマイザーDEV/DEV-C、ミリボアオブチマイザー16/14、ボール社製のウルチボAN66、ポジダイン、ナイロンファルコン等が挙げられる。また、フィルターの孔径については下記の方法により確認したものを使用できる。つまり超純水中にPSL標準粒子(ポリスチレンラテックスビーズ 粒子径0.100μm)を分散させて、チューブポンプにてフィルター1次側に連続的に定流量で流し、チャレンジ濃度をパーティクルカウンターにより測定し、90%以上捕捉できたものを孔径0.1μmフィルターとして使用できる。

【0134】本発明のポジ型電子線又はX線レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)あるいは光リソグラフィー用マスク製造用基板(例:ガラス/Cr被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現

像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0135】本発明の組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0136】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0137】1. 構成素材の合成例

(1) 電子線またはX線により酸を発生する化合物

(1-1) ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ペンタフロロベンゼンスルホンクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0138】(1-2) トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフ

ェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(I-1)が得られた。

【0139】(1-3) ジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成  
*t*-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(III-1)が得られた。他の酸発生剤についても上記と同様の方法を用いて合成できる。

【0140】(2) 樹脂の合成

合成例1

*p*-アセトキシスチレン 32.4g(0.2mol)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流下攪拌し、83℃にてアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.033gを3時間おきに3回添加し、最後に更に6時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール150mlに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19mol)/水50mlの水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を分別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)〔樹脂R-1〕を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は13,000であった。

【0141】合成例2

常法に基づいて脱水、蒸留精製した*p*-*tert*-ブトキシスチレンモノマー 35.25g(0.2mol)及びスチレンモノマー5.21g(0.05mol)をテトラヒドロフラン100mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、83℃にてアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.033gを3時間おきに3回添加し、最後に更に6時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフ

ラン150mlに溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体〔樹脂R-2〕を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11,000であった。

#### 【0142】合成例3

p-ヒドロキシスチレン 40g(0.33mol)  
アクリル酸tert-ブチル 10.7g(0.08mol)をジオキサン50gに溶解しアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)8gを加えて窒素気流下60℃にて8時間加熱撹拌を行った。反応液を1200mlのヘキサンに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、アセトンに溶解し、5Lの超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥しポリ(p-ヒドロキシスチレン/tert-ブチルアクリレート)共重合体〔樹脂R-3〕を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は21,000であった。

#### 【0143】合成例4

ポリ(p-ヒドロキシスチレン) 日本曹達(株)製(分子量8,000)24gをジオキサン100mlに溶解した後、窒素で30分間バブリングを行った。この溶液にジ-tert-ブチルジカーボネート13.1gを加え、攪拌しながらトリエチルアミン36gを滴下した。滴下終了後、反応液を5時間撹拌した。この反応液を1重量%アンモニア水溶液に滴下し、ポリマーを析出させた。得られた樹脂を乾燥後アセトンに溶解し、5Lの超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥しポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルカルボニルオキシスチレン)共重合体〔樹脂R-4〕を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は8,300であった。

#### 【0144】合成例5

ポリ(p-ヒドロキシスチレン) 日本曹達(株)製(分子量8,000)70gをプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)320gに溶解し更にp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩0.35gを加え60℃に加熱溶解した。この混合物を60℃、20mmHgまで減圧して約40gの溶剤を系中に残存している水とともに留去した。20℃まで冷却し、ベンジルアルコール18.9gを添加溶解した。その後tert-ブチルビニルエーテル17.5gを添加し、5時間20℃下撹拌を続けた。更にピリジン5.5gを添加

し、続いて無水酢酸5.9gを加え20℃下1時間30分撹拌を行った。反応混合物に酢酸エチル280mlを加え、更に140mlの水及び12mlのアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗操作を3回繰り返した後、60℃、20mmHgにて留去を行い系中の水分を除去した。更に得られた樹脂溶液をアセトンで希釈し、大量のヘキサンに沈殿させることで白色の樹脂を得た。この操作を3回繰り返し、得られた樹脂を真空乾燥器で40℃、24時間加熱して乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-(1-ベンジルオキシエトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン)共重合体〔樹脂R-5〕を得た。重量平均分子量は8,400であった。

#### 【0145】合成例6

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)〔アルカリ可溶性樹脂R-1〕70gを用い、ベンジルアルコールの代わりにフェネチルアルコール22.0gを用いた以外は、前記合成例5と同一の操作を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フェノキシエトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン)共重合体〔樹脂R-6〕を得た。重量平均分子量は13,800であった。

#### 【0146】合成例7

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)〔アルカリ可溶性樹脂R-2〕70gをPGMEA320gに溶解し、更にp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩0.35gを加え60℃に加熱溶解した。この混合物を60℃、20mmHgまで減圧して約40gの溶剤を系中に残存している水とともに留去した。20℃まで冷却し、エチルビニルエーテル8.7gを添加した。その後5時間20℃下撹拌を続けた。トリエチルアミンを0.3g加えた後、反応混合物に酢酸エチル280mlを加え、更に140mlの水及び12mlのアセトンを加えて抽出操作を行った。水洗操作を3回繰り返した後、60℃、20mmHgにて留去を行い系中の水分を除去し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/スチレン)共重合体〔樹脂R-7〕を得た。重量平均分子量は12600であった。

#### 【0147】合成例8

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/tert-ブチルアクリレート)〔樹脂R-3〕70gを用いた以外は上記合成例7と同様の操作を行い、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/tert-ブチルアクリレート)共重合体〔樹脂R-8〕を得た。重量平均分子量は22,000であった。

#### 【0148】(3)(c)の低分子化合物

本発明の実施例で使用した化合物((c)-1~(c)-16)、及び比較例で使用した化合物(比較用-1、比較用-2)を以下に示す。

#### 【0149】

#### 【化40】

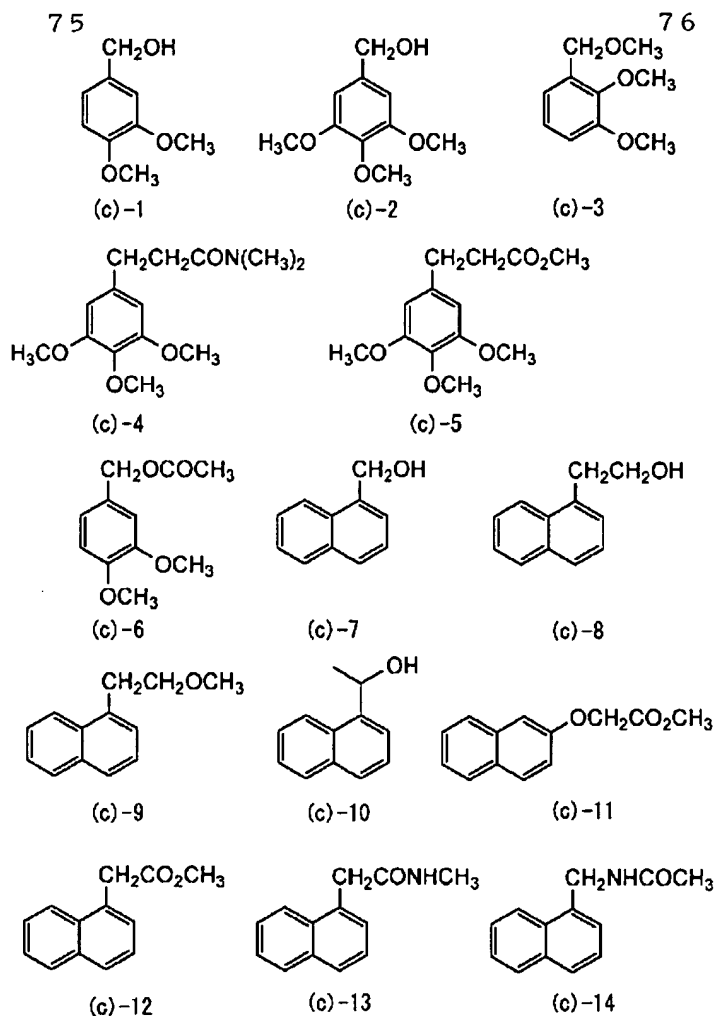
10

20

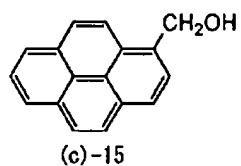
30

40

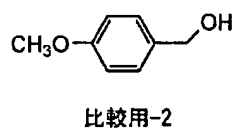
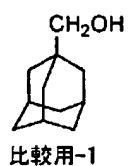
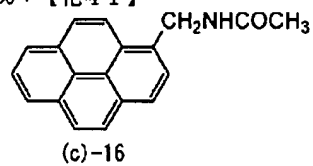
50



【0150】



\*30\*【化41】



【0151】上記の(c)の低分子化合物が有している式(I)におけるX対応部分(X-H)のI<sub>p</sub>値は、以下のとおりである。Oxford Molecular社製、ソフトウェア CAChe4.1.1 のMOPAC(PM3/パラメータ)を使用して算出した。

【0152】

【表1】

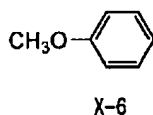
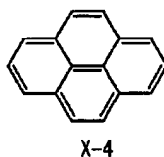
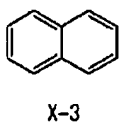
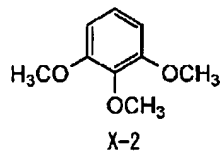
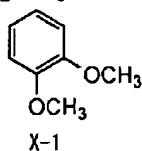
表1

低分子化合物	(X-H)の構造	X-Hの $\log$ 値 (eV)
(c)-1	X-1	8.716
(c)-2	X-2	8.725
(c)-3	X-1	8.716
(c)-4	X-2	8.725
(c)-5	X-2	8.725
(c)-6	X-1	8.716
(c)-7	X-3	8.829
(c)-8	X-3	8.829
(c)-9	X-3	8.829
(c)-10	X-3	8.829
(c)-11	X-3	8.829
(c)-12	X-3	8.829
(c)-13	X-3	8.829
(c)-14	X-3	8.829
(c)-15	X-4	8.248
(c)-16	X-4	8.248
比較例-1	X-5	10.840
比較例-2	X-6	9.094

【0153】また、X-1～X-6の構造を以下に示す。

【0154】

【化42】



【0155】2. 実施例〔実施例1～16及び比較例1

～2〕

(1)レジストの塗設

樹脂(R-3)(2g)、酸発生剤(I-1)(0.12g)、低分子化合物((c)-1)、(0.2g)、含窒素塩基性化合物B-1(0.0065g)、界面活性剤W-1(0.0022g)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート21.5gに溶解させ、これを0.1 $\mu$ mのテフロン(登録商標)フィルターによりろ過して実施例1のレジスト溶液を調製した。同様に、表2に示すように各成分の種類を変えて、実施例2～16及び比較例1～2のレジスト溶液を調製した。各試料溶液をスピンコーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、120℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.5 $\mu$ mのレジスト膜を得た。

【0156】(2)レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置(加圧電圧50KV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ真空吸着型ホットプレートで(110℃で60秒)加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたコンタクトホールパターン及びラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

【0157】(3)感度及び解像力の評価

感度は、0.20 $\mu$ mライン(ライン:スペース=1:1)を解像する時の最小照射量を感度とし、その照射量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像)を解像力とした。0.20 $\mu$ mライン(ライン:スペース=1:1)が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射量を感度とした。

【0158】PED安定性の評価は次のように行った。レジストパターンを形成する際に、照射後、電子線描画装置内で120分放置する工程を加える以外は(2)と同様の方法で実施した。(3)と同様の方法で感度、解像力を求めた。この感度、解像力の値と、上記(3)で測定した感度、解像力の値の差が小さいほど、PED安定性が良好である。

【0159】

【表2】



表2

実施例	樹脂	低分子化合物 (g)	酸発生剤	含窒素塩基 性化合物	界面活性剤
1	R-3	(c)-1 0.20g	I-1	B-1	W-1
2	R-4	(c)-2 0.25g	I-7	B-1	W-2
3	R-5	(c)-3 0.22g	I-8	B-1	W-1
4	R-6	(c)-4 0.33g	I-9	B-3	W-1
5	R-7	(c)-5 0.30g	I-13	B-5	W-3
6	R-8	(c)-6 0.27g	I-16	B-1	W-5
7	R-3	(c)-7 0.40g	I-21	B-2	W-2
8	R-5	(c)-8 0.30g	II-1	B-1	W-4
9	R-7	(c)-9 0.17g	III-1	B-4	W-1
10	R-4	(c)-10 0.20g	I-9	B-5	W-1
11	R-2	(c)-11 0.25g	I-7	B-1	W-3
12	R-6	(c)-12 0.22g	I-1	B-3	W-2
13	R-8	(c)-13 0.30g	I-16	B-5	W-1
14	R-5	(c)-14 0.23g	II-1	B-2	W-2
15	R-2	(c)-15 0.25g	I-8	B-4	W-5
16	R-6	(c)-16 0.28g	I-13	B-1	W-1
比較例 1	R-3	比較用-1 0.20g	I-1	B-3	W-1
比較例 2	R-4	比較用-2 0.27g	I-9	B-5	W-5

【0160】表2において使用した略号は下記の内容を示す。

【0161】有機塩基性化合物については、以下の通りである。

B-1：2，4，5-トリフェニルイミダゾール

B-2：1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

B-3：4-ジメチルアミノピリジン

B-4：1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン

B-5：N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素

\*【0162】界面活性剤については、以下の通りである。

W-1：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

W-2：メガファックF176（大日本インキ（株）製）

W-3：メガファックR08（大日本インキ（株）製）

W-4：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W-5：サーフロンS-382（旭硝子（株）製）

【0163】

\*【表3】

81  
表3

82

実施例	感度( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )		解像力( $\mu\text{m}$ )	
	照射後加熱するまでの時間		照射後加熱するまでの時間	
	照射直後	120分	照射直後	120分
1	0.6	0.7	0.08	0.08
2	0.7	0.7	0.05	0.05
3	0.9	0.9	0.07	0.07
4	0.8	0.9	0.04	0.04
5	1.2	1.2	0.05	0.05
6	0.9	1.0	0.05	0.06
7	1.3	1.3	0.07	0.07
8	1.5	1.6	0.08	0.08
9	1.1	1.1	0.06	0.07
10	0.8	0.8	0.06	0.06
11	0.9	1.0	0.07	0.07
12	1.2	1.2	0.08	0.08
13	1.4	1.5	0.04	0.04
14	0.7	0.8	0.04	0.04
15	1.3	1.4	0.06	0.07
16	1.1	1.1	0.05	0.05
比較例1	4.5	6.0	0.12	0.13
比較例2	2.0	3.5	0.05	0.05

【0164】表3の結果から、本発明のポジ型レジスト組成物は、高感度かつ高解像度で、PED安定性が良好で、特にPEDによる感度変化に対する安定性が良好であることが判る。

【0165】実施例1～15において、溶剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=80/20(重量比)に変更して同様に実施したところ、同様な効果が得られた。

\*【0166】(4)等倍X線露光によるパターンニング  
上記実施例1及び11と比較例1の各レジスト組成物を夫々使い、上記(1)と同様の方法で膜厚0.40 $\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。次いで、等倍X線露光装置(ギャップ値;20nm)を用いた以外は上記(2)と同様にしてパターンニングを行い、上記(3)と同様の方法でレジスト性能を評価した。評価結果を表4に示す。

【0167】

\*【表4】

表4

実施例	感度( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )		解像力( $\mu\text{m}$ )	
	照射後加熱するまでの時間		照射後加熱するまでの時間	
	照射直後	120分	照射直後	120分
1	40	43	0.09	0.10
11	50	52	0.08	0.09
比較例1	170	240	0.16	0.20

【0168】上記表4より明らかなように、本発明のレジスト組成物がX線露光においても極めて優れた性能を示すことが判る。

【0169】

※【発明の効果】本発明の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物は、高感度かつ高解像度で、PED安定性が良好である。

※

フロントページの続き

(72)発明者 白川 浩司  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AC05 AC06 AD03  
BE00 BE10 BG00 CC03 CC20  
FA17